

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ

*В. ШЕ<sup>1</sup>, Е.С. ДЕДОВА<sup>1,2,3</sup>, А.И. ГУБАНОВ<sup>4,5</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>3</sup>Национально Исследовательский Томский Политехнический Университет

<sup>4</sup>Новосибирский Научно Исследовательски Государственный Университет

<sup>5</sup>Институт неорганической химии имени А.В.Николаева

E-mail: [she.viktoriya1994@gmail.com](mailto:she.viktoriya1994@gmail.com)

## STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON MORPHOLOGY AND THE PHASE TRANSFORMATION OF $ZrW_2O_8$ .

*V.SHE<sup>1</sup>, E.S. DEDOVA<sup>1,2,3</sup>, A.I. GUBANOV<sup>4,5</sup>, S.N. KULKOV<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> National Research Tomsk State University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University

<sup>4</sup>Research Novosibirsk State University

<sup>5</sup>Institute of Inorganic Chemistry A.V.Nikolaev

E-mail: [she.viktoriya1994@gmail.com](mailto:she.viktoriya1994@gmail.com)

**Annotation.** In the course of the work the influence of temperature on the morphology and phase transformation of  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$  and  $ZrW_2O_8$  was studied. X-ray diffraction study of the phase composition was performed. The precursor  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$  was decomposed to X-ray amorphous state above 200 °C with the subsequent formation and growth of crystals  $ZrW_2O_8$  up to 600 °C. Above 800 °C zirconium tungstate was decomposed into  $ZrO_2$  and  $WO_3$ .

**Введение.** Вольфрамат циркония вызывает большой научный и технический интерес благодаря своему уникальному тепловому поведению, а именно отрицательному коэффициенту термического расширения ( $\alpha = -9.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), который сохраняется от очень низких ( $-273 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) до высоких ( $770 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) температур.

Перспективными являются методы получения вольфрамата циркония при более низких температурах (до  $700^\circ\text{C}$ ), где  $ZrW_2O_8$  кинетически стабилен. Один из таких методов является - гидротермальный синтез, когда получение  $ZrW_2O_8$  осуществляется посредством относительно низкотемпературного разложения прекурсора  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot (H_2O)_2$ . Несмотря на значительный интерес со стороны исследователей, на сегодняшний день остается открытым вопрос о фазовых превращениях и изменении морфологии в процессе нагрева, сопровождающее превращение прекурсора в вольфрамат циркония. Целью работы являлось изучение влияния температуры на морфологию частиц порошка вольфрамата циркония, синтезированного гидротермальным синтезом.

**Материалы и методики.** В качестве исходных компонентов для получения прекурсора  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  выступали водные растворы  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $HCl$ . Гидротермальная реакция между компонентами протекала при температуре  $160 \text{ } ^\circ\text{C}$  в течение 36 часов [3,4]. Выдержанный полученный продукт многократно промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили при температуре  $110 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Исследования структуры полученных порошков заключались в исследовании фазового состава и кристаллической структуры.

Для определения морфологии и структуры синтезированных порошков использовали электронный микроскоп JEM JEOL – 2010 в режиме просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Измерение среднего размера частиц осуществлялось методом случайных секущих. Для изучения изменения морфологии частиц порошка в процессе нагрева, синтезированный порошок прекурсора отжигали в температурном диапазоне 25 – 800 °С с шагом 100 °С с выдержкой 15 минут.

Методом дифракции рентгеновских лучей производили исследования фазового состава и параметров кристаллической структуры. Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования проводились на дифрактометре Bruker D8 с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Сканирование проводилось по точкам в диапазоне углов  $2\theta=10 - 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией 3 с. в каждой точке. Для съёмки при высоких температурах использовалась камера Anton Paar НТК16.

**Результаты и обсуждение.** Изображения порошков, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, отожженных при различных температурах, приведены на рисунке 1. Порошок прекурсора состоял из частиц двух видов: агломераты, представляющие собой сросшиеся вытянутые частиц, средний поперечный размер 60 нм, и одиночные вытянутые, средний поперечный размер равен 0.2 мкм, 1 (а). Средний поперечный размер агломератов составлял 2 мкм. Проведенный элементный анализ показал наличие атомов циркония, вольфрама, хлора и кислорода в порошке.

Повышение температуры привело к изменению морфологии порошков. Средний поперечный размер одиночных вытянутых частиц порошка, отожженного при 400 °С, уменьшался до 0.1 мкм, а отдельные агломераты начинали разрыхляться, рисунок 1 (б). Кристаллы сохраняли форму частиц прекурсора, при этом становились непрозрачными, рассеивающими излучение, что, вероятно, может быть обусловлено с формированием аморфных тел. Результаты элементного анализа показали отсутствие атомов хлора в порошке. Очевидно, увеличение температуры до 400 °С инициирует выход атомов хлора из структуры материала.

Порошок, отожженный при 600 °С, представлен в виде единичных и сросшихся вытянутых частиц, которые имели, свою собственную блочную структуру, средний размер которых не превышал 100 нм, рисунок 1 (в). Средний продольный размер частиц составил 1.3 мкм. На изображении порошка наблюдались прозрачные кристаллы, свидетельствующие о формировании однофазных тел. Полученные кристаллы имели аналогичную форму кристаллов исходного порошка прекурсора. Очевидно, образованные кристаллы обладали изоморфизмом с кристаллами  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Проведенный элементный анализ показал, что в материале присутствуют следующие элементы: O=59.85, Cl = 0, W=27.09, Zr =13.06 ат.%. Соотношение атомов циркония и вольфрама составило Zr:W=1:2.07, что соответствует стехиометрии кубического вольфрамата циркония, Zr:W=1:2 [6,7]. Вероятно, формирование вольфрамата циркония происходит при 600 °С.

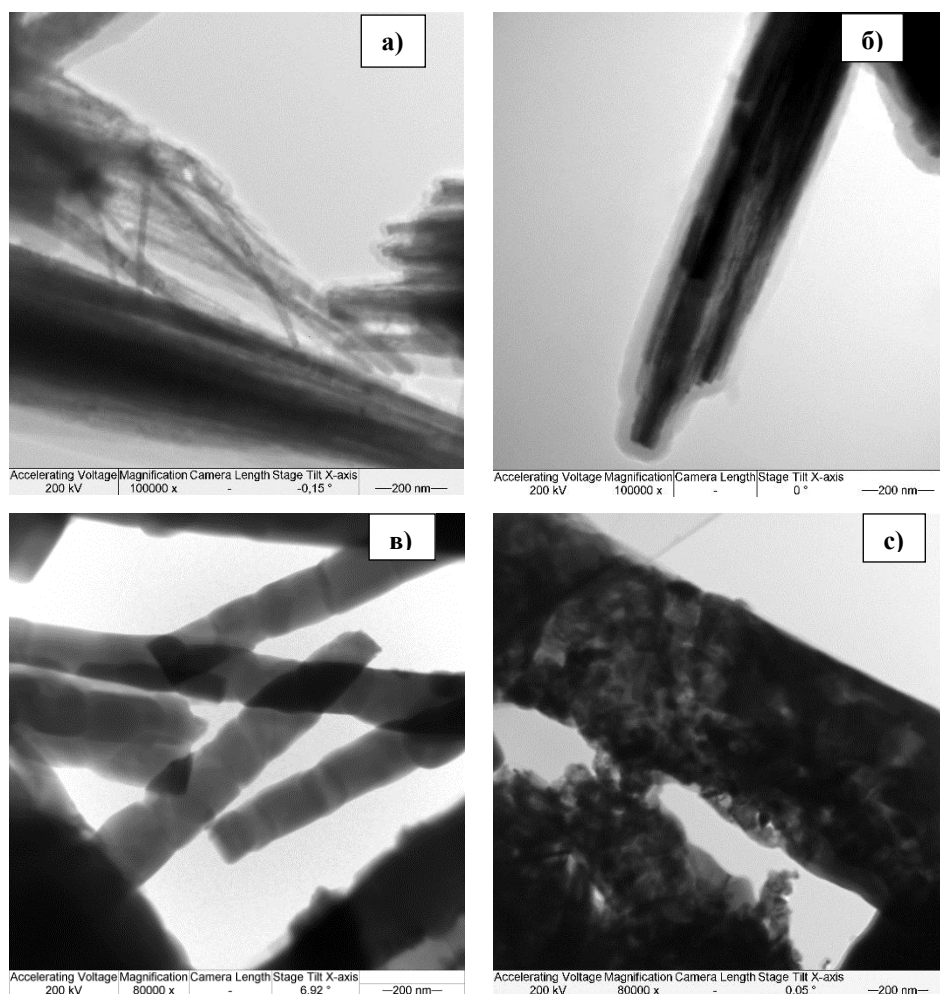


Рисунок 1 –Изображения порошков при а) 25 °С, б) 400 °С, в) 600 °С, c) 800°С, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Повышение температуры выше 700 °С привело к разрыхлению с последующим разрушением вытянутых частиц на крупные частицы ( $\langle d \rangle \approx 1$  мкм) и высокодисперсный порошок. Согласно проведенному элементному анализу, частицы состояли из атомов кислорода и вольфрама, высокодисперсный порошок из атомов циркония и кислорода. Известно, что вольфрамат циркония распадается на составляющие оксиды  $ZrO_2$  и  $WO_3$  выше 770 °С [1, 2]. Полученные изображения и данные элементного анализа подтверждают литературные данные.

На рисунке 2 показана зависимость среднего размера частиц прекурсора  $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ , полученного гидротермальным синтезом, от температуры. Видно, что при повышении температуры от 200 до 400 °С наблюдалось уменьшение средних продольного и поперечного размеров вытянутых частиц. Согласно результатам измерений, средний размер в поперечном направлении оставался неизменным с ростом температуры отжига ( $\langle d \rangle = 0.2$  мкм), однако в диапазоне от 300 до 400 °С наблюдалось незначительное уменьшение до 0.1 мкм. Средний размер частиц в продольном направлении уменьшался с 2 до 1 мкм с повышением температуры от

25 до 300 °С. Дальнейший рост температуры выше 400 °С способствовал незначительному увеличению продольного размера до 1.3 мкм (рисунок 2).

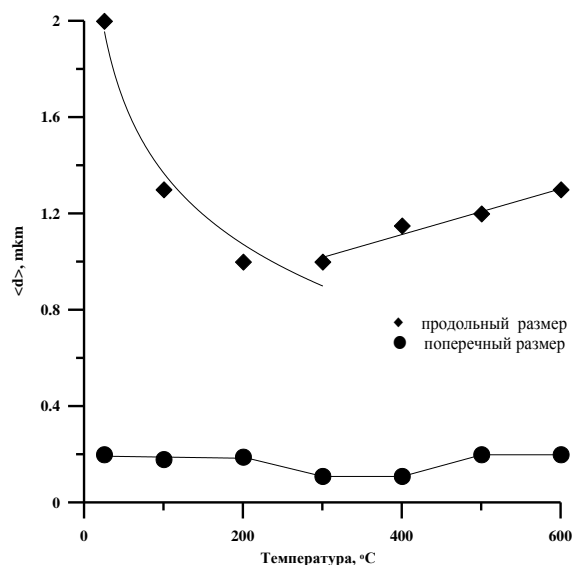


Рисунок 2 – Зависимость изменения размеров частиц  $ZrW_2O_8$  от температуры

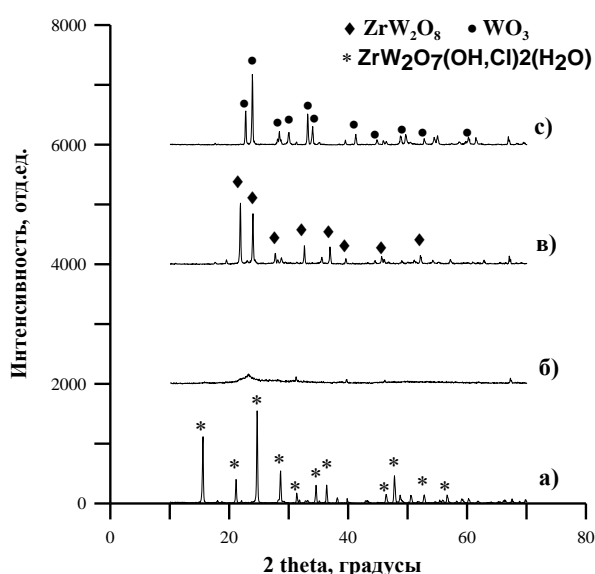


Рисунок 3 – Рентгенограммы  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , полученные при а) 25 °C, б) 400 °C, в) 600 °C, с) 800 °C

Высокотемпературные рентгеновские *in situ* исследования проводились с целью изучения структурно-фазовых превращений, протекающие при нагревании прекурсора от 25 до 800 °C с шагом 100 °C. Полученные результаты показаны на рисунке 3. На рентгенограммах, соответствующих нагреву от 25 до 200 °C, регистрировались пики  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$ . Увеличение температуры до 500 °C инициировало переход материала из кристаллического состояния в рентгеноаморфное. На рентгенограмме, соответствующей нагреву до 600 °C, фиксировались рефлексы, принадлежащие кубической модификации вольфрамата циркония. Дальнейшее повышение температуры выше 700 °C привело к появлению пиков, принадлежащих  $ZrO_2$  и  $WO_3$ , что свидетельствует о распаде  $ZrW_2O_8$  на бинарные оксиды. Пики  $ZrW_2O_8$  не регистрировались уже при 800 °C [4, 5].

**Закключение.** В ходе выполнения работы установлено влияние температуры на морфологию и структурно – фазовые превращения, происходящие в процессе синтеза вольфрамата циркония.

Установлено, что порошок прекурсора состоял из частиц двух видов: агломераты, представляющие собой сросшиеся вытянутые частиц, средний поперечный размер 60 нм, и одиночные вытянутые, средний поперечный размер равен 0.2 мкм. Повышение температуры привело к изменению морфологии порошков. Порошок вольфрамата циркония состоял из вытянутых сросшихся и изолированных частиц, имеющих блочную структуру. Показано, что кристаллы вольфрамата циркония обладают изоморфизмом с кристаллами прекурсора  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2(H_2O)_2$ .

Определено, что вольфрамат циркония формируется при 600 °С. Повышение температуры до 700 °С приводит к началу распада вольфрамата циркония на составляющие оксиды  $ZrO_2$  и  $WO_3$ , которое заканчивается при 800 °С.

*Проект выполнен в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040).*

#### **Список литературы**

1. Evans, J.S.O., Negative thermal expansion materials, *The Royal Soc. Chem.–Dalton Trans.*, 1999, no. 19, pp. 3317–3326.
2. W. Sleight. Isotropic negative thermal expansion. // *Annual Reviews Science*. – 1998. – V. 28. –P. 29 – 43.
3. Кульков С.Н., Губанов А.И. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония Известия вузов. Физика. – Том 56. – № 12/2. – 2013 г. – С. 151 – 155.
4. Nishiyama, S., Hayashi, T., and Hattori, T., Synthesis of  $ZrW_2O_8$  by quick cooling and measurement of negative thermal expansion of the sintered bodies, *Journal of Alloys and Compounds*, 417(1-2), p. 187-189, 2006.
5. Kameswari, U., Sleight, A.W., and Evans, J.S.O., Rapid synthesis of  $ZrW_2O_8$  and related phases, and structure refinement of  $ZrWMoO_8$ , *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), p. 333-337, 2000.
6. Chen, J.C., Huang, G.C., Hu, C., and Weng, J.P., Synthesis of negative-thermal-expansion  $ZrW_2O_8$  substrates, *Scripta Materialia*, 49(3), p. 261-266, 2003.
7. Nishiyama, S., Hayashi, T., and Hattori, T., Synthesis of  $ZrW_2O_8$  by quick cooling and measurement of negative thermal expansion of the sintered bodies, *Journal of Alloys and Compounds*, 417(1-2), p. 187-189, 2006.

### **ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДА ТАНТАЛА СЖИГАНИЕМ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ТАНТАЛА В ВОЗДУХЕ**

*С.В. ИВАХНЮК*

Научный руководитель: профессор А.П. Ильин  
Томский политехнический университет  
[ivakhnyuk-sofya@mail.ru](mailto:ivakhnyuk-sofya@mail.ru)

### **RECEIVING TANTALUM NITRIDE COMBUSTION OF THE MIXTURE OF ALUMINUM NANOPOWDER WITH TANTALUM PENTOXIDE IN THE AIR**

*S.V. IVAKHNYUK*

Scientific Supervisor: Professor A.P. Ilyin  
Tomsk Polytechnic University  
[ivakhnyuk-sofya@mail.ru](mailto:ivakhnyuk-sofya@mail.ru)

**Abstract.** A new method for the synthesis of nitrides of group III-VI, it is now important because the data nitrides, and nitrides of other metals commonly used in industry. To perform qualitative and quantitative phase analysis using X-ray analysis (DRON-M3). In combustion products NP Al mixes samples of tantalum oxide  $Ta_2O_5$  following compounds were discovered,  $Ta_2N$ ,  $AlTaO_4$ ,  $Al_2O_3$ . The purpose of this study was to find the composition of aluminum nanopowder mixtures with tantalum oxide ( $Ta_2O_5$ ), which when burned in air output corresponding nitrides was maximal.